Ueber Isocumalinsäure

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Max Hauser

aus Messkirch in Baden.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. & J. Gœller, Magdalenengasse 20.
1898.

Angenommen von der naturwissenschaftlichen Facultät am 8. Juli 1898.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, der herzlichen Dankbarkeit gegen meinen hochverehrten Lehrer, der meinen Studien vielseitiges Wohlwollen entgegengebracht, und mich bei der Ausführung meiner Arbeit stets in liebenswürdigster Weise unterstützte, Ausdruck zu verleihen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9
Theoretischer Teil 13
Experimenteller Teil 29
Isocumalinsäureamid 29
Methylpyridoncarbonsäuremethylester 32
Oxymethylenglutaconsäureanhydrid (Isocumalinsäure) . 33
Kalisalz der Isocumalinsäure 35
Silbersalz der Isocumalinsäure 35
Isocumalinsäuremethylester 36
Cumalinsäureanilid 38
Isocumalinsäureanilid 39
Natronsalz der Anilinomethylenglutaconsäure 42
Cumalinsäure-p-Toluidid 43
Isocumalinsäure-p-Toluidid 44
Isocumalinsäurephenylhydrazid 45
Isocumalinsäure-o-Toluylendiamin 46
o-Toluylendiaminomethylenglutaconsäuremonomethylester 47
Isomerie des Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylesters 48

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0145

Einleitung.

Vor einer Reihe von Jahren erschienen ausführliche Arbeiten von H. v. Pechmann über Spaltungsprodukte [1]) complexer α-Oxysäuren.

Eine dieser [2]) Untersuchungen wurde mit Aepfelsäure durchgeführt.

Während lange schon bekannt war, dass Aepfelsäure beim Behandeln mit Wasser entziehenden Mitteln unter anderem Kohlenoxyd [3]) liefert, war man Jahrzehnte in Unkenntnis über die dabei noch entstehenden Körper. Erst die oben erwähnten eingehenden Mitteilungen über die Spaltung der Citronensäure und Aepfelsäure zeigten, dass auch bei diesen complicirten Säuren der Mechanismus der Reaktion von derselben Einfachheit ist, wie er von Erlenmeyer [4]) für die Milchsäure nachgewiesen wurde, dass sie nämlich in Ameisensäure und eine Ketoverbindung zerfallen.

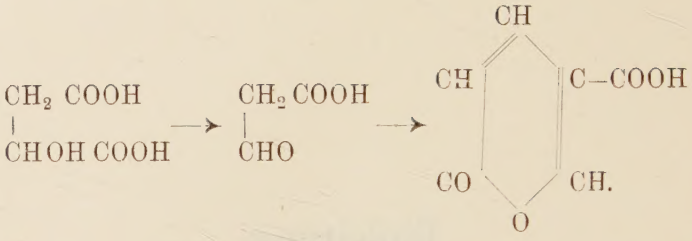
Bei der Aepfelsäure wurde zunächst die Bildung des Halbaldehyds der Malonsäure erkannt und als wesentliches Endprodukt der Reaktion, dessen dimolekulare Form, die Cumalinsäure:

[1]) Annalen 261—151.

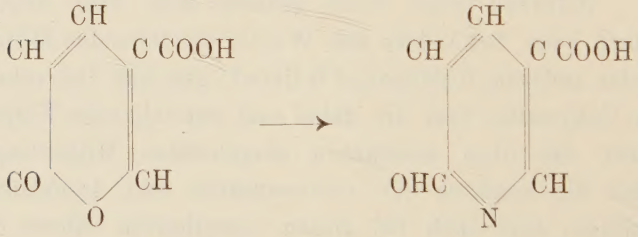
[2]) Annalen 264—261.

[3]) Gmelin's Handbuch d. Chemie, IV. Aft. V. 342.

[4]) Zeitschrift 1868—343.



In weiteren Abhandlungen [1]) ist das Verhalten dieser Säure und einiger ihrer Abkömmlinge gegen Ammoniak und Anilin Ziel der Betrachtungen gewesen. Eine derselben bringt die Hypothese, dass Verbindungen, die zu der Ordnung der Cumalinsäure gehörig, beim Aufbau von Alkaloiden in der Pflanze eventuell eine Rolle spielen können, da sie unter gewöhnlichen Verhältnissen mit Ammoniak Pyridinderivate zu erzeugen vermögen, z. B.

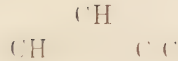


Cumalinsäure α-Oxy-β-nikotinsäure.

In vorliegender Arbeit wurde eine noch viel glatter verlaufende pyridine Bildung beobachtet, welche stattfindet, wenn Methylamin auf Cumalinsäureester einwirkt. Es ist damit ein weiterer Beitrag zu jener interessanten Reaktion geliefert.

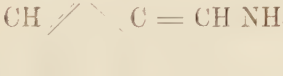
Die bisherigen Veröffentlichungen über die Einwirkung von verdünntem wässerigem Ammoniak und Ammoncarbonat auf Cumalinsäure

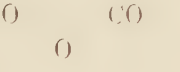
[1]) Berichte der d. chemischen Ges. 17, 2384; 18, 317. Ann. 237, 181.



und deren Methylester

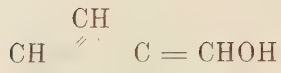
heben nur die Entstehung der Oxynicotinsäure hervor. Unter bestimmten Bedingungen ausgeführte Versuche aber liefern ein ganz anderes Endprodukt — einen Körper, der als das amidartige Derivat einer neuen Verbindung zu betrachten ist und wahrscheinlich die Formel:

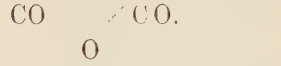




besitzt.

Wenn man dieses in geeigneter Weise verseift und das erhaltene Alkalisalz zerlegt, so erhält man eine Säure, welche sich prozentual gleichwertig mit der Cumalinsäure, aber verschieden von derselben erweist. Sie besitzt die Formel eines *Oxymethylenglutaconsäure-anhydrids* und wird kurz als *Isocumalinsäure* bezeichnet:

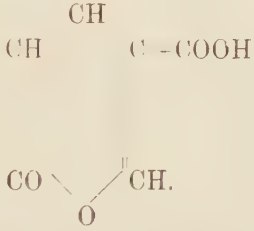




In nachstehenden Zeilen wird über eine vergleichende Untersuchung der Cumalinsäure und der Isocumalinsäure berichtet, wodurch eine Klärung des vorliegenden Isomeriefalles herbeizuführen versucht ist.

Theoretischer Teil.

Arbeiten von H. v. Pechmann [1]) ergaben, dass aus Aepfelsäure beim Behandeln mit vollständig wasserfreier Schwefelsäure in der Wärme, ohne nennenswert zu beachtende Nebenreaktion, Cumalinsäure entsteht, die aufzufassen ist als die Carbonsäure des einfachsten δ-Lactons, des Cumalins:



Der Methylester der Cumalinsäure [2]), der nach der von H. v. Pechmann gegebenen und W. Marckwald [3]) ergänzten Vorschrift gut gewonnen werden kann, wurde als Ausgangsmaterial für meine geplanten Versuche verwendet.

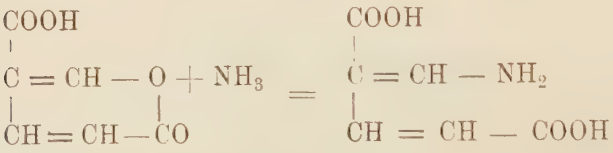
Dieselben erstreckten sich zunächst auf die schon in der Einleitung angedeutete Einwirkung von Ammoniak

[1]) Berichte der d. chem. Ges. 17, 936; 17, 2384; Annalen 264, 261.

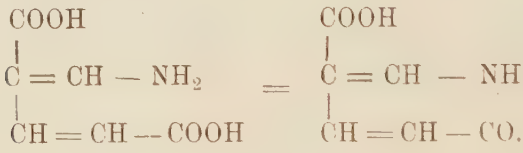
[2]) Annalen 264, 261.

[3]) Berichte der d. chem. Ges. 27, 1318.

auf den Ester [1]). Derselbe nimmt nach von Pechmann beim Versetzen mit wässerigem Ammoniak oder Ammoncarbonat unter Sprengung des Lactonringes beinahe sofort die Elemente des Ammoniaks auf:



und geht bei geeigneter weiterer Behandlung unter Austritt von Wasser in Oxynicotinsäure [2]) über, im Sinne der Gleichung:

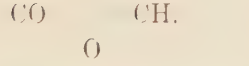


Primäre Amine — Anilin, Methylamin — reagiren in ähnlicher Weise.

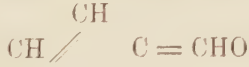
Isocumalinsäureamid: Verändert man die Bedingungen des vorstehenden Versuches, so findet eine bisan nicht beschriebene Wechselwirkung zwischen Cumalinsäuremethylester und Ammoniak statt. Wenn Cumalinsäuremethylester in Ammoniak gelöst wird und die Flüssigkeit in offenen Schalen während einiger Tage sich selbst überlassen bleibt, erstarrt, bei Innehaltung bestimmter Temperaturverhältnisse, innerhalb vier Tagen das Ganze zu einem gelben Krystallbrei.

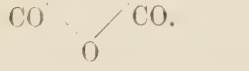
Die neue Verbindung musste nach ihrer Entstehung zunächst für das Amid der Cumalinsäure gehalten werden:

[1]) Berichte der d. chem. Ges. 17, 2384; 18, 318.
[2]) Berichte der d. chem. Ges. 17, 2384; 18, 318.

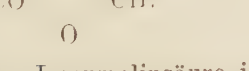


Während dieselbe aber in diesem Fall wieder Cumalinsäure geben sollte bei der Verseifung, erhält man thatsächlich beim Kochen mit Pottasche oder Soda-Lösung das Alkalisalz eines stickstofffreien Körpers, welcher von der Cumalinsäure verschieden aber mit ihr isomer ist und sich, wie in Folgendem gezeigt wird, als Oxymethylenglutaconsäureanhydrid erweist.

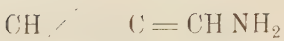




Es muss demnach bei der succesiven Behandlung der Cumalinsäure mit Ammoniak und Soda eine Umlagerung in Isocumalinsäure stattfinden und es fragte sich, ob das Zwischenprodukt — das Amid — in der That noch das Amid der Cumalinsäure:



oder schon das, der Isocumalinsäure ist:



ob also der Vorgang nach dem Schema:

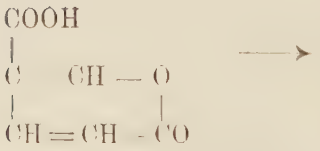
Cumalinsäure —➤ Cumalinsäureamid —➤ Isocumalinsäure

oder

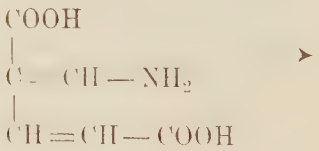
Cumalinsäure —➤ Isocumalinsäureamid —➤ Isocumalinsäure sich abspielt.

Die Untersuchung spricht dafür, dass letzteres zutrifft, und demnach das Amid dasjenige der Isosäure ist, denn es entsteht viel leichter aus der Isosäure als aus der Cumalinsäure. Der Ester ersterer wird mit Ammoniak fast augenblicklich, der letzterer erst im Laufe mehrerer Stunden in Amid verwandelt. Der Uebergang der Cumalinsäure in die Isocumalinsäure wäre demnach durch folgende Formeln zu veranschaulichen:

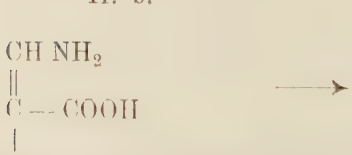
I.



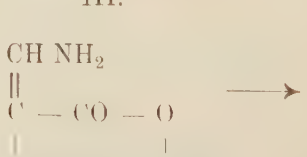
II. a.



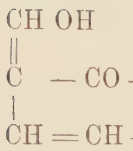
II. b.



III.



IV.

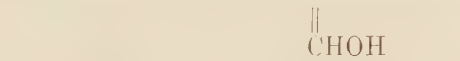


Die der Formel III. entsprechende Verbindung, das Isosäureamid, bildet sich aus der der Formel II. b. zukommenden Substanz durch Anhydridbildung. Die Abspaltung von Wasser ist in dreierlei Weise möglich:

1. Zwischen der Amidomethylengruppe und dem zunächst stehenden Carboxyl — es resultirt ein β-Lactam. Bei der Unbeständigkeit derartiger Ringe kommt dies nicht in Betracht.

2. Zwischen der Amidomethylengruppe und dem entfernteren Carboxyl — das Reaktionsprodukt wäre Oxynicotinsäure, das ist nicht der Fall; somit bleibt übrig:

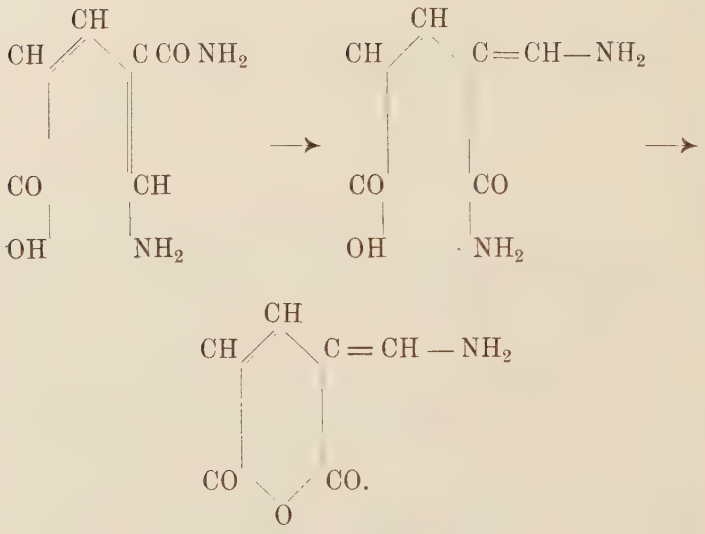
3. Zwischen den beiden Carboxylgruppen — daraus folgt die Richtigkeit der Formel V. für die Isosäure, die somit ein Anhydrid der Oxymethylenglutaconsäure [1]):



ist, der Säure, die nach H. v. Pechmann eine Rolle spielt als vorübergehendes Produkt bei der Entstehung der Cumalinsäure und aus ihr bei der hydrol. Aufspaltung wieder gefunden werden müsste, aber nicht isolirt werden konnte.

Gegen die eben ausgeführte Annahme scheint die Amidbildung aus Cumalinsäurechlorid und Ammoniak oder Ammoncarbonat zu sprechen. Doch lässt sich die Bildung des Isoamids aus dem Chlorid durch succesive Anlagerung und Abspaltung von Ammoniak erklären:

[1]) Annalen 264, 261; Annalen 273, 164.



Zu denselben Resultaten über die *Konstitution der Isocumalinsäure* führt auch folgende Ueberlegung:

Der Uebergang der Cumalinsäure in Isosäure kommt schliesslich darauf hinaus, dass die Cumalinsäure durch Wasseraufnahme und Sprengung des δ-Lactonringes intermediär in Oxymethylenglutaconsäure:

$$\begin{array}{l} COOH - CH = CH - C - COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH\,OH \end{array}$$

übergeht, die dann durch innere Anhydridbildung Isosäure liefert.

In nachstehender Betrachtung sind die Möglichkeiten letzterer beleuchtet, sie kann erfolgen

1. Zwischen der Oxymethylengruppe und der nächstliegenden Carboxylgruppe, dann müsste ein β-Lacton entstehen, eine Verbindung, die sehr unbeständig und deshalb ausgeschlossen ist.

2. Zwischen der Oxymethylengruppe und dem entfernteren Carboxyl — es müsste Cumalinsäure gebildet werden, was nicht zutrifft.

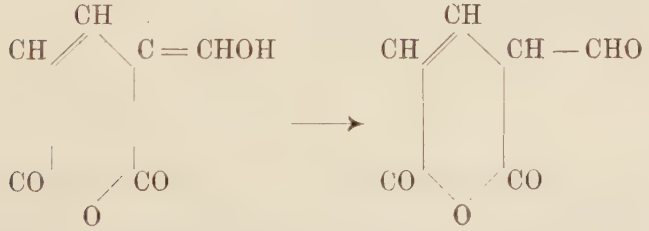
3. Zwischen der Oxymethylengruppe resp. der daraus durch Umlagerung entstehenden Aldehydgruppe und dem soeben genannten Carboxyl.

Die Reaktion müsste zu einem Diketon, einem Fünfring führen:

Da die Isocumalinsäure nicht die Eigenschaft eines solchen Diketons zeigt, ist diese Eventualität auch erledigt.

4. Es bleibt nur die Anhydridbildung zwischen den beiden Carboxylgruppen, die zu der angenommenen Formel der Isosäure führt.

Darüber, dass die Isocumalinsäure thatsächlich eine Oxymethylenverbindung und nicht ein Aldehyd ist,



kann kein Zweifel obwalten, denn die Verbindung ist eine Säure wie andere Oxymethylenverbindungen[1]); sie reagirt sauer, wird von Soda gelöst und liefert mit Eisenchlorid in Aether, Alkohol, Aceton, Methylalkohol und charakteristisch, in Chloroform und Benzol eine violett-rote Färbung, wodurch nach Wislicenus[2]) die

[1]) Annalen 273, 164.

[2]) Annalen 291, 174.

Oxymethylenverbindung sich von der isomeren Ketoverbindung unterscheidet.

Auch das unten geschilderte Verhalten gegen primäre Amine bestätigt diese Auffassung.

Als Eigentümlichkeit der Isosäure und ihrer Ester, sowie ihres Amids verdient hier die grosse Neigung zur Rotfärbung erwähnt zu werden, eine Eigenschaft, die auch der Glutaconsäure [1]) beim Erhitzen zukommt. Sehr bemerkenswert ist die Leichtigkeit, womit die Isosäure esterificirt wird. Beim Uebergiessen mit Methylalkohol (andere Alkohole führen nicht zu krystallisirten Derivaten) geht sie in Lösung, um gleich darauf zu einem Krystallbrei, dem *Methylester* zu erstarren.

Verhalten der Cumalinsäure, der Isocumalinsäure, des Isoesters, des Isoamids und des Cumalinsäurechlorids, gegen Anilin.

H. v. Pechmann erhielt bei der Einwirkung von Anilin [2]) auf Cumalinsäure in alkoholischer Lösung Anilinomethylenglutaconsäure:

$$\begin{array}{l} COOH - CH = CH - C - COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad C - NH\,C_6\,H_5. \end{array}$$

und beim Behandeln derselben mit gewissen wasserentziehenden Mitteln ein Anhydrid, das isomer, der Phenylpyridoncarbonsäure, aber durch seine Eigenschaften verschieden von derselben ist. Obige Formel der Anilinomethylenglutaconsäure zeigt, dass die Wasserabspaltung stattfinden kann:

1. Zwischen der Imidogruppe u. dem benachbarten Carboxyl, dabei würde ein unbeständiges β-Lactam entstehen, was nicht der Fall ist.

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 27, 881.

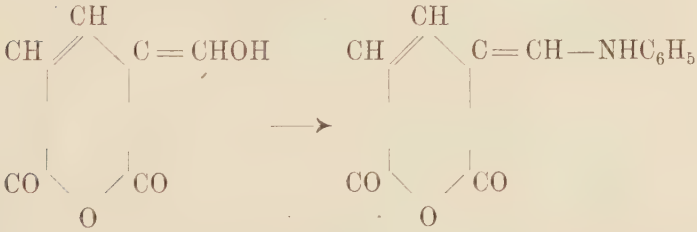
[2]) Annalen 273, 164.

2. Zwischen der Imidogruppe und dem entfernten Carboxyl, dies würde zu Phenylpyridoncarbonsäure führen, die nicht entsteht.

3. Zwischen den beiden Carboxylgruppen, wonach der neuen Verbindung die Formel:

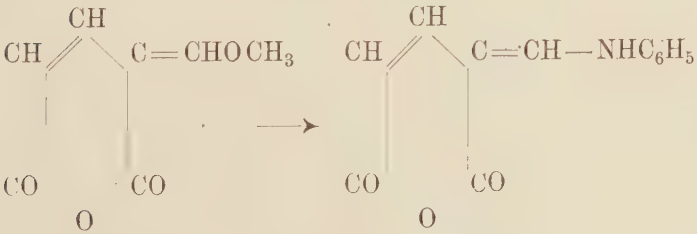
zukommt, damit stimmt auch ihr Verhalten gegen Diazomethan, durch welches sie nicht esterificirt wird und somit keine Säure ist; ferner harmoniren folgende von mir gemachten Beobachtungen über neue Bildungsweisen des Anilids mit jener Annahme:

1. Die aus Isosäure und Anilin



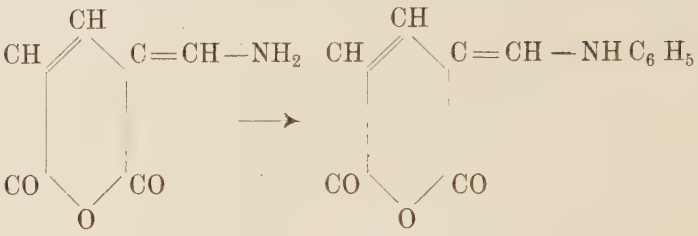
beim Stehenlassen in alkohol. Lösung.

2. Die aus Isoester und Anilin



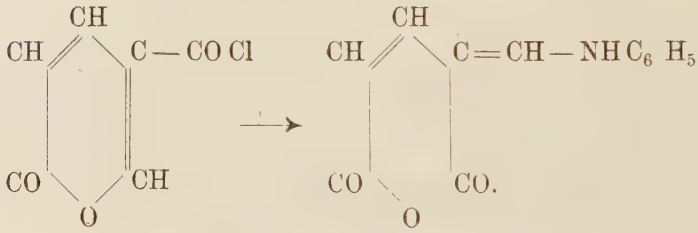
beim Vermischen der ätherischen Lösungen.

3. Die aus Isoamid und Anilin

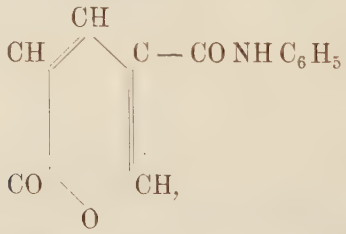


beim Kochen mit Alkohol.

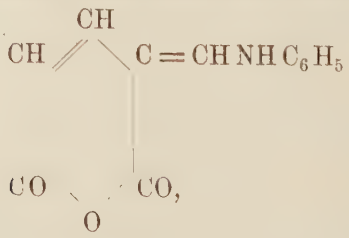
4. Die aus Cumalinsäurechlorid



Dabei entstehen 2 Verbindungen, nämlich das normale Anilid der Cumalinsäure:

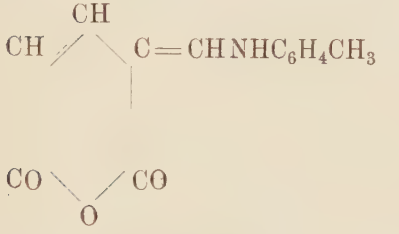


das beim Verseifen Cumalinsäure giebt und das Isoanilid:

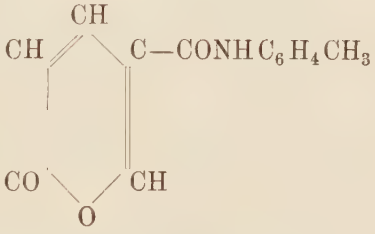


das beim Verseifen Isosäure liefert. Die Bildung des Isoanilids ist auf ähnliche Weise zu erklären, wie die des Isoamids [1]) aus Cumalinsäurechlorid und Ammoniak. Beide Anilide unterscheiden sich scharf durch ihre Farbenreaktion mit Kaliumdichromat und conc. Schwefelsäure.

Paratoluidin zeigt mit Anilin übereinstimmende Resultate:



Isotuluidid



Toluidid.

Für die Anhydridbildung zwischen den beiden Carboxylgruppen spricht, abgesehen von dem schon Gesagten, das Verhalten des *Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylesters*

$$\begin{array}{l} COOH - CH = CH - C - COO\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH - NH\,C_6\,H_5 \end{array}$$

gegen wasserentziehende Agentien.

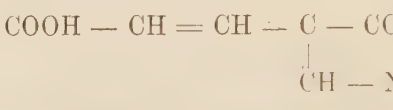
Während Anilinomethylenglutaconsäure [2]) beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid, wie ausgeführt, Wasserabspaltung erleidet, und in eine Anhydroverbindung übergeht, findet nach H. v. Pechmann beim Behandeln obigen Esters mit Essigsäureanhydrid nur eine merkwürdige Umlagerung statt. Versuche, die so entstehende Verbindung wieder in die ursprüngliche Substanz zurückzuführen, scheiterten, beim Methyliren

[1]) Siehe dieses.

[2]) Annalen 273, 164.

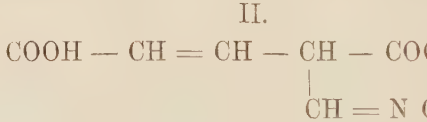
jedoch wurde derselbe Dimethylester erhalten. Nicht erwähnt bisher ist das Verhalten des neuen Körpers gegen Natronlauge; während Anilinomethylenglutaconsäure mit jener beim Kochen Pyridoncarbonsäure [1]) giebt, liefert er kein Pyridinderivat, sondern wird ganz zerstört. Das verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen kann sowohl durch Strukturisomerie als durch geometrische Isomerie erklärt werden. Im ersten Fall würde dem beim Kochen mit Natronlauge ein Pyridinderivat liefernden Körper, die Amidformel:

I.



dem isomeren dagegen die Imidformel zuzuteilen sein:

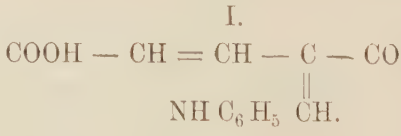
II.



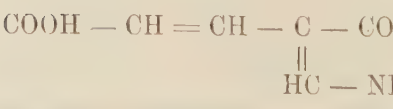
Es ist ersichtlich, dass Körper I eine pyridine Bildung ermöglicht, II nicht.

Die zweite Erklärung bezüglich des Verhaltens des Anilinomethylenglutaconsäureesters gegen Natronlauge wäre mit folgenden Formeln zu veranschaulichen:

I.



II.

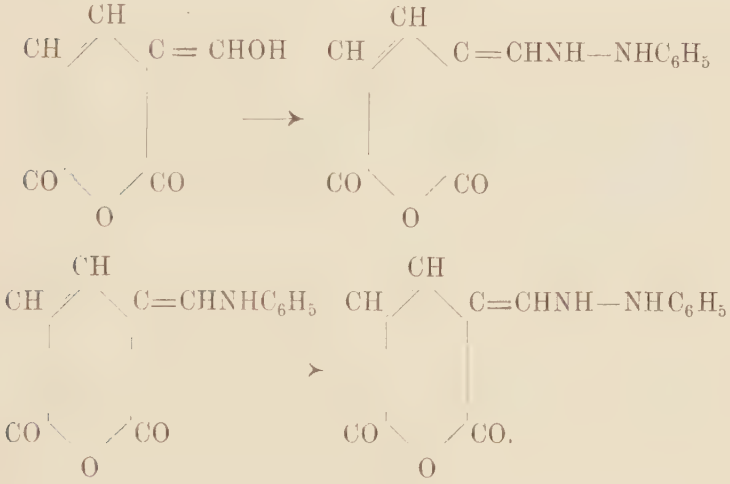


auch sie gestatten eine befriedigende Lösung der Frage.

[1]) Annalen 273, 164.

Verhalten der Isocumalinsäure und des Isocumalinsäureanilids gegen Phenylhydrazin.

Während Cumalinsäure mit Phenylhydrazin keinen krystallisirten Abkömmling liefert, erhält man aus der Isosäure und deren Anilid ein leicht krystallisirendes Hydrazid:



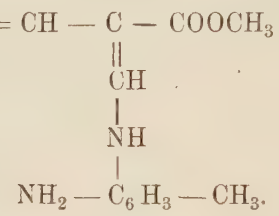
Mehr als ein Molekül Phenylhydrazin kann mit der Isocumalinsäure oder ihrem Derivat nicht in Verbindung treten, eine Erfahrung, die die vorübergehend vermutete Anwesenheit einer oder zweier Ketogruppen hinfällig macht.

Verhalten des Cumalinsäureesters, Cumalinsäurechlorids und Isocumalinsäureamids gegen o-Toluylendiamin.

Auch das Verhalten des Isoamids gegen o-Toluylendiamin schliesst das Vorhandensein einer 1—2 Diketobindung aus.

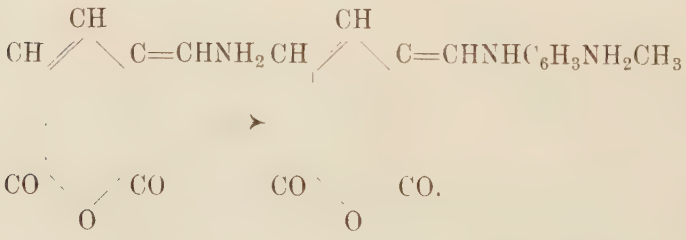
o-Toluylendiamin reagirt in den angeführten Fällen wie Anilin, indem immer nur eine NH_2-Gruppe an der Reaktion teilnimmt. Aus dem Cumalinsäureester bildet

sich lediglich ein Additionsprodukt, das Analogon des Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylesters, ein o-Toluylendiaminomethylenglutaconsäuremonomethylester.



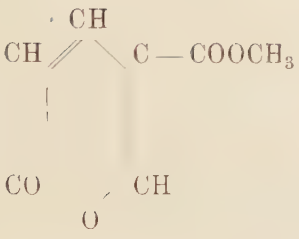
Aus dem Cumalinsäurechlorid entstehen 2 Verbindungen, von denen eine als Derivat der Cumalinsäure, die andere als Derivat der Isocumalinsäure angesehen werden muss.

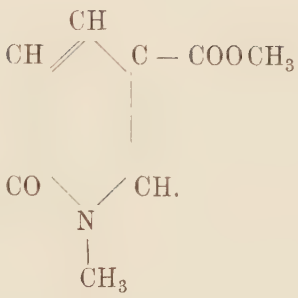
Isocumalinsäureamid reagirt unter Ammoniakaustritt:



Einwirkung von Methylamin auf Cumalinsäuremethylester.

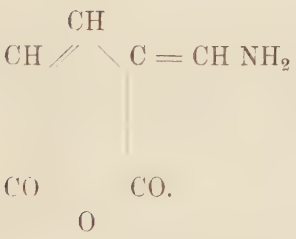
Methylamin zeigt eine ganz andere Reaktionsfähigkeit mit Cumalinsäureester als Ammoniak, indem unmittelbar ohne Bildung eines Zwischenproduktes Methylpyridoncarbonsäuremethylester entsteht, bemerkenswert, weil eine Pyridinbildung mit Ammoniak und Anilin nicht direkt stattfindet.





Experimenteller Teil.

Isocumalinsäureamid.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Isoamids benutzt man vorteilhaft im Vacuum destillirten Cumalinsäuremethylester.

10 Gramm desselben, die zuvor gepulvert, werden nach und nach unter fortwährendem Umschütteln und genügender Kühlung in 30 Gramm 20procentiges wässeriges Ammoniak eingetragen. Dabei geht der Ester in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Ueberlässt man dieselbe, nachdem sie in offene, halbkugelige Glasschalen gebracht, bei mässiger Temperatur, am besten bei 12—15° sich selbst, dann kann bald eine Abscheidung von grossen, gesättigt gelben, glasglänzenden Nadeln bemerkt werden, die nach etwa 3—4 Tagen ihr Maximum erreicht. Das Gewicht des abgesaugten

und getrockneten Rohproduktes beträgt in höchster von mir erreichter Ausbeute 4,7—4,9 Gramm.

Oben beschriebene Art der Amidgewinnung hat sich bei den zahlreich mit verschiedenen Konzentrationsstufen des Ammoniaks gestellten Versuchen, als die beste erwiesen. Auch bei den im Nachstehenden aufgeführten Methoden stellten sich verschiedene Missstände ein:

Wenn man das braune Esterammoniakgemisch sofort nach seiner Herstellung auf freier Flamme solange erhitzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar, geht die Amidbildung rasch vor sich, die Ausbeute beträgt aber nur 17 % des angewandten Esters. Bei etwas gemässigterer Verflüchtigung des Ammoniaks, bedingt durch Anwärmen auf dem Wasserbad, konnte keine Abscheidung von Krystallen erzielt werden, selbst wenn die Lösung dann noch wochenlang sich selbst überlassen blieb.

Weiteres Interesse gebührt der Beobachtung, dass eine unter den Bedingungen der ersten Vorschrift angefertigte Lösung von Ester in Ammoniak in einem sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfenglas, im Eisschrank mehrere Tage stehen kann, ohne dabei Krystallbildung zu zeigen und dem Aeussern nach sich zu verändern. Nach dem Ausgiessen in Schalen aber beginnt nach wenigen Stunden die Amidkrystallisation.

Sorgfältig getrocknetes ätherisches und alkoholisches Ammoniak lassen den Ester unverändert.

Um noch mittelst eines andern Verfahrens zu dem gewünschtem Isoamid zu gelangen, wählte ich das Chlorid der Cumalinsäure als Ausgangssubstanz: 10 Gramm desselben werden in 80—100 Gramm wasserfreiem Aether gelöst und mit ätherischem bei 0° gesättigtem trockenem Ammoniak solange versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich

nach letzterem riecht. Es entsteht ein hell kirschroter Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt, getrocknet und durch Waschen mit Wasser von Chlorammonium befreit. Die Ausbeute an Rohprodukt ist etwas besser als die der ersten Darstellung, verlangt aber wiederholte Reinigung.

Auch kleine Abänderungen z. B. Versetzen des ätherischen Chlorids mit alkoholischem Ammoniak oder Einleiten von Ammoniak in die zuvor gut mit Eis gekühlte Flüssigkeit bringen dieselben Resultate.

Nicht glückte es mit Hilfe von Ammoniumcarbonat aus dem Chlorid annehmbare Ausbeuten zu erlangen. Wenn man beide Komponenten in den berechneten Mengen trocken in einem erwärmten Mörser zusammenreibt, erhält man eine pulverige, rotschwarze Masse, die durch Ueberschichten mit Ammoniak ausgelaugt, amorphes erdiges Rohisoamid hinterlässt.

Durch vorsichtiges Umkrystallisieren der Rohprodukte aus ungefähr 68 Teilen heissem Wasser lassen sich prächtig seidenglänzende Nadeln von licht rosarot bis weisser Farbe erhalten. Dieselben schmelzen bei 230—234° unter Zersetzung.

I. 0,1772 gaben 0,3359 CO_2 — 0,0595 H_2O.
II. 0,2974 „ 0,5683 CO_2 — 0,1040 H_2O.
III. 0,2564 „ 20,8cc Stickgas bei 18° C u. 716 mm Druck.

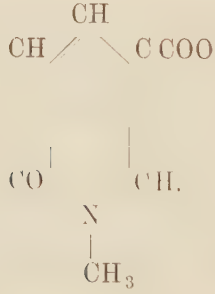
Berechnet für $C_6 H_5 NO_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	51,8	51,7	52,1	
H	3,6	3,8	3,9	
N	10,1			10,2.

Ausser in Wasser löst sich das Amid in Methyl, — kaum in absolutem Aethylalkohol, nicht in Benzol und Ligroin. Mit Alkali behandelt liefert es kein Pyridinderivat, im Gegensatz zu der frisch bereiteten Lösung des Cumalinsäureesters in Ammoniak, sondern die Isosäure.

Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung, starke Salzsäure verseift. Essigsäure reagirt nicht. Salpeterige Säure veranlasst lebhafte Stickstoffentwicklung und kennzeichnet so das Amid.

Es erscheint wünschenswert, anknüpfend an das Verhalten von Ammoniak und Cumalinsäuremethylester, einen Blick auf das Produkt der Wechselwirkung zwischen letzterem und Methylamin, den Methylpyridoncarbonsäuremethylester zu werfen.

Methylpyridoncarbonsäuremethylester.



10 Gramm käuflichem 33prozentigem Methylamin werden 10 Gramm gepulverter Ester portionenweise unter guter Kühlung zugefügt. Die erhaltene Lösung ist dunkelgelbbraun und erstarrt beim Erschüttern zu einem festen, orangefarbenen Krystallkuchen. Löslichkeitsversuche der abgesaugten und getrockneten Verbindung ergaben, dass sie von den üblichen Solven-

tien aufgenommen wird, schwer nur von Ligroin. Am geeignetsten erwies sich zum Umkrystallisiren Benzol-Ligroin, wobei der Körper in etwas gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140 erhalten wurde.

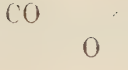
I. 0,3365 gaben 0,7095 CO_2 — 0,1635 H_2O.
II. 0,2535 „ 0,5400 CO_2 — 0,1260 H_2O.
III. 0,2460 „ 16,2 cc Stickgas bei 17° C u. 731 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_9NO_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	57,48	57,50	57,70	
H	5,38	5,40	5.40	
N	8,38			8,5.

Um den Beweis zu bringen, dass ein Ester der Methylpyridoncarbonsäure wirklich vorliegt, wurde die neue Verbindung mit alkoholischem Kali in der Wärme verseift, worauf sich beim Ansäuern die bekannte Methylpyridoncarbonsäure in seidenglänzenden, weissen Nadeln abschied, Sp. 178—180°.

Auch gelang es, den Ester durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure zu erhalten.

Oxymethylenglutaconsäureanhydrid, Isocumalinsäure.



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nur gut, beim Einhalten der ausfindig gemachten Bedingungen. Man arbeitet mit Vorzug in kleinen Portionen.

0,5 Gramm des unten beschriebenen Kalisalzes werden in 1 Gramm heissem Wasser gelöst, in eine Glasschale gebracht und mit 8—12 Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt. Sofort sammeln sich reichlich Krystalle an, ein Gemisch von Anhydrid und Chlorkalium, man kühlt ab, um die Abscheidung zu vervollständigen.

Wenn rasch gearbeitet und obige Verhältnisse berücksichtigt werden, ist die Farbe der Ausscheidung hell rötlichgelb, sonst leicht dunkel bis schwarzrot.

Um von anorganischer Substanz zu befreien, wird nach dem Trocknen mit heissem Essigäther extrahirt. Die nach dem Verdunsten des letzteren gesammelten roten Nadeln, sind gut aus Benzol im Soxhlet'schen Extractionsapparat umzukrystallisiren, hierbei bleibt der rote, von einer Zersetzung herrührende Farbstoff ungelöst.

Auch Essigäther — Ligroin kann als Krystallisationsmittel dienen.

Die Isocumalinsäure schmilzt bei 170—180° unter Gasentwickelung. Der Schmelzpunkt ist nicht genau festzustellen, da eine tiefrote Färbung die Beobachtung hindert.

I. 0,0835 gaben 0,1585 CO_2 — 0,0220 H_2O.
II. 0,1460 „ 0,2755 CO_2 — 0,0380 H_2O.
III. 0,1370 „ 0,2590 CO_2 — 0,0360 H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_4$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	51,43	51,6	51,4	51,5
H	2,86	2,92	2,9	3,1.

Das reine Oxymethylenglutaconsäureanhydrid ist beinahe farblos, neigt aber sehr zum Rotwerden, selbst

beim Aufbewahren im Dunkeln und im Vaccuum ist die Farbenveränderung nicht zu vermeiden.

Es löst sich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Mit Methylalkohol erwärmt liefert es direkt einen krystallinischen Ester, mit essigsaurem Anilin in alkoholischer Lösung ein Anilid, desgleichen mit Toluidin ein Toluidid. Phenylhydrazin erzeugt ein Hydrazid. Diazomethan wirkt sehr lebhaft ein in ätherischer Lösung. Eisenchlorid verursacht unter den verschiedensten Lösungsbedingungen violett-rote Farbenreaktionen.

Oxydationsversuche blieben, obgleich einige Variationen der Bedingungen gewählt wurden, ohne massgebende Resultate, da immer nur Oxalsäure gefasst werden konnte.

Titration der Isocumalinsäure.

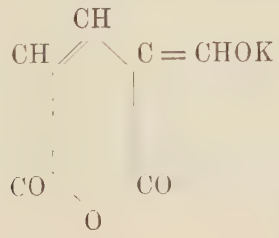
Die Säure wurde in kaltem Wasser gelöst und sofort mit $^1/_{10}$ Normalalkali neutralisirt. Als Indicator fand Phenolphtaleïn Verwendung.

0,2 gr. Substanz brauchten 14,3 cc Normal $^1/_{10}$ Natronlauge bis zur Rotfärbung.

Berechnet für eine einbasische Säure 14,25 cc.

Die titrirte Lösung war nach 10 Minuten verändert. Ausserdem liess sich, nachdem sie schwach alkalisch gemacht und gekocht war, ein intensiver Geruch nach Crotonaldehyd bemerken.

Kalisalz der Isocumalinsäure.



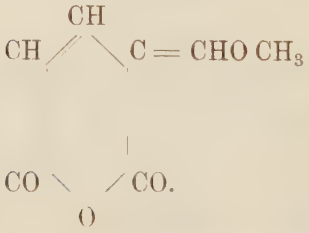
1 Gramm Rohisoamid wird mit 0,7 Gramm Kaliumcarbonat (etwas mehr als der berechneten Menge) in 2,5 Gramm Wasser auf freier Flamme solange erhitzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu erkennen. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einer festen Masse; dieselbe wird abgesaugt und auf einem porösen Teller getrocknet. Das erhaltene gelb gefärbte Salz kann aus wenig Wasser umkrystallisirt werden; es ist in reinem Zustand weiss.

Analysirt wurde das *Silbersalz*, gewonnen durch Zufügen von salpetersaurem Silber zu einer wässerigen, kalt und frisch bereiteten Lösung der Isosäure oder ihres Kalisalzes. Dasselbe ist ziemlich lichtbeständig, von rötlicher Farbe:

0,1160 g. gaben 0,0506 met. Silber.

Berechnet für $C_6 H_3 Ag O_4$:	Gefunden:
Ag 43,61 %	43,61.

Isocumalinsäuremethylester.



Löst man die Isocumalinsäure in der eben genügenden Menge heissem Methylalkohol unter strengem Vermeiden überflüssigen Erhitzens, da sonst leicht dunkelviolette Färbung eintritt, dann scheiden sich beim Erkalten grosse, weisslichbläuliche Nadeln ab, die nach einmaliger Krystallisation aus Essigäther-Ligroin rein sind und wie die Säure bei 170—180° schmelzen.

Derselbe Ester kann natürlich auch aus dem Silbersalz der Isocumalinsäure hergestellt werden. 2,0 Gramm desselben werden in absolutem, über Natrium getrocknetem Aether aufgeschlemmt, und mit 1,4 Gramm Jodmethyl auf dem Wasserbad zur Unterstützung der Reaktion erwärmt. Wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, filtrirt man von dem gebildeten Jodsilber ab, extrahirt dasselbe noch ein- bis zweimal mit Aether, dunstet ab, nimmt in heissem Essigäther auf, fügt Ligroin zu und stellt in eine Kältemischung.

I. 0,1080 gaben 0,2155 CO_2 — 0,0360 H_2O.
II. 0,2051 „ 0,4093 CO_2 — 0,0733 H_2O.
III. 0,2274 „ 0,4528 CO_2 — 0,0815 H_2O.
IV. 0,2009 „ 0,4023 CO_2 — 0,0727 H_2O.

Berechnet für $C_7 H_6 O_4$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	54,4	54,4	54,42	54,3	54,5
H	3,8	3,6	3,97	3,98	4,01

Die Molekulargewichtsbestimmung des Isocumalinsäuremethylesters in Eisessig nach Raoult ergab folgende Werte:

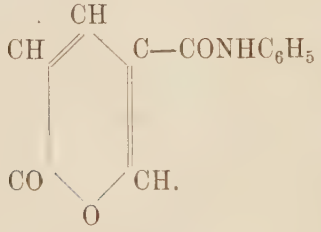
Mol. Gew. ber.	Gefunden:	
169.	170 176	173.

Der Methylester der Isocumalinsäure wird durch Wasser sehr leicht verseift. Mit Anilin in ätherischer Lösung zusammengebracht, liefert er das Anilid 223—224 Sp. Mit Ammoniak (methylalkoholischem) entsteht das Isoamid sofort. Eisenchlorid giebt in Benzol und Chloroform keine Farbenreaktion.

Bemühungen andere Ester zu erzielen, durch Eintragen der Isosäure in verschiedene Alkohole, wie Pro-

pyl-, — Normal-Butyl-, — Tertiär-Butyl-, — und Benzyl-Alkohol missglückten. Die Flüssigkeiten färbten sich tiefrot und zeigten keine Krystallbildung. Auch ein Versuch, mit Hilfe eines festen Alkohols, des Paranitrobenzylalkohols, zum Ziel zu gelangen, war ohne Erfolg.

Cumalinsäureanilid.



Diese schöne Verbindung wurde bis jetzt nicht beschrieben, man erhält sie, wenn man einem Molekül ätherischem Cumalinsäurechlorid (10 Teilen) 2,5 Moleküle ebenfalls in Aether gelöstes Anilin (15 Teile) nach und nach zufliessen lässt, unter Beachtung bester Eiskühlung, neben einem zweiten Anilinabkömmling. Der entstandene gelbe Niederschlag wird, nachdem der Aether verdunstet, durch Waschen mit Wasser sorgfältig gereinigt; dann in einer Reibschale mit verdünnter Natronlauge solange von Neuem angerieben, bis dieselbe nichts mehr aufnimmt.

Die Einwirkung von Anilin auf Cumalinsäurechlorid ist insofern bemerkenswert, als gleichzeitig zwei Reaktionen neben einander verlaufen, und zwar entstehen zwei verschiedene isomere Anilide. Eines derselben ist löslich in Natronlauge und kann aus ihr beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden, das andere ist unlöslich.

Das unlösliche Anilid muss als das Anilid der Cumalinsäure von obiger Formel angesehen werden, das lösliche, als das Anilid der Isocumalinsäure. Dem letzteren wird später ausgiebige Betrachtung geschenkt werden.

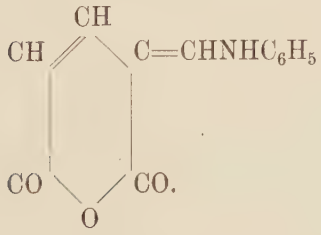
Das Cumalinsäureanilid kann leicht aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt werden und scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln aus, die bei 166° erweichen und bei 170—171° schmelzen.

I. 0,22125 gaben 0,5450 CO_2 — 0,0900 H_2O.
II. 0,2560 „ 15 cc Stickgas bei 18° C u. 734 Druck.

Berechnet für C_{12} H_9 NO_3:		Gefunden:	
		I.	II.
C	66,97	67,1	
H	4,19	4,4	
N	6,51		6,53.

Schüttelt man eine Spur Cumalinsäureanilid in concentrirter Schwefelsäure mit einem Körnchen Kaliumdichromat, dann erhält man eine prächtig dunkel-weinrote Färbung, während das Isocumalinsäureanilid unter denselben Umständen eine blaugrüne Färbung zeigt.

Isocumalinsäureanilid.



Diese leicht kenntliche, hübsch krystallisirte Verbindung ist auf vier verschiedene Methoden erhalten worden. Wie oben angeführt, entsteht sie

1. aus Cumalinsäurechlorid als zweites Produkt bei der Einwirkung von Anilin, wenn man die alkalische Lösung sofort mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert,

2. am vorteilhaftesten nach einem schon früher angedeuteten Verfahren unter Innehaltung nachstehender Bedingungen: man erhitzt die leicht zu gewinnende Anilinomethylenglutaconsäure in gut getrocknetem Zustand und zwar, etwa 4 Gramm mit 24 Gramm Essigsäureanhydrid in kleinen Kochflaschen solange auf freier Flamme bis eine Reaktion zu bemerken, dann stellt man in heisses Wasser, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten, wird gekühlt, worauf eine reichliche krystallinische Fällung sichtbar, die auf Zusatz von verdünnter Essigsäure sich noch vermehrt.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bis 80 %.

3. Ueberaus rasch und bequem ist auch aus dem Amid der Isocumalinsäure zu deren Anilid zu kommen:

2 Gramm Isoamid werden mit etwa 60 Gramm 50 % Weingeist angeschüttelt und unter Zugabe einer Lösung von essigsaurem Anilin (1,8 Anilin) kleine Zeit auf freier Flamme erhitzt. Es entsteht eine klare Flüssigkeit, die plötzlich, selbst wenn kochend, sich trübt, infolge Ansammlung von Krystallen; nach dem Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei, der, abgesaugt und gewaschen, reines Material bietet.

4. Zum Schlusse verdient angeführt zu werden, dass Isocumalinsäure in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge essigsaurem Anilin dasselbe Anilid zu erzeugen vermag.

Rohisoanilid wird aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, dabei können zweierlei Krystalle gesammelt werden, hellgelbe glänzende Blättchen oder Rhomboeder, die bei 205—208° sich bräunen und bei 222—224° schmelzen.

I. 0,1204 gaben 0,3000 CO_2 — 0,0480 H_2O.
II. 0,1560 „ 9,6 cc Stickgas bei 25° C u. 736 mm Druck.
III. 0,2180 „ 12,8 cc Stickgas bei 18° C u. 719 mm Druck.

Berechnet für C_{12} H_9 NO_3:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	66,97	67,2		
H	4,19	4,4		
N	6,51		6,6	6,51.

Erhitzt man Isocumalinsäureanilid vorsichtig im Rohr, dann sublimirt Phenylpyridoncarbonsäure. Kalte Natronlauge veranlasst reichliche Abscheidung eines gelben in Wasser sehr leicht löslichen und zersetzlichen Natronsalzes. Heisse Natronlauge (1 Teil Isoanilid mit 10 Teilen 15% Lauge ½ Stunde gekocht), wandelt in Phenylpyridoncarbonsäure um, die zum Teil beim Abstumpfen mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt, zum Teil von der filtrirten angesäuerten Flüssigkeit an Aether, neben *Glutaconsäure*, abgegeben wird. Letztere entsteht durch gleichzeitige Abspaltung von Anilin und Sprengung des Sechsringes.

Glutaconsäure wurde als Spaltungsprodukt [1]) der Cumalinsäure früher schon nachgewiesen. Sie kann aus Aether-Ligroin umkrystallisirt werden und schmilzt bei 136—138°.

0,0900 gaben 0,1531 CO_2 — 0,0350 H_2O.

Berechnet für C_5 H_6 O_4:		Gefunden:
C	46,1	46,3
H	4,6	4,4.

[1]) Annalen 264, 61 v. Pechmann.

Die Identität mit Glutaconsäure ergab ausser obigen Werten das charakteristische Zinksalz, das sich in heissem Wasser schwerer löst als in kaltem.

Diazomethan wirkt auf Isocumalinsäureanilid nicht ein, selbst nicht beim vorsichtigen Anwärmen.

Phenylhydrazin liefert ein Hydrazid, das später Beschreibung findet.

Wässeriges Ammoniak und Sodalauge lösen in der Kälte kaum, beim Kochen mit letzterer erfolgt ein teilweiser Zerfall des Moleküls und Bildung von Isocumalinsäure.

Natronsatz der Anilinomethylenglutaconsäure.

Die Löslichkeit des Isocumalinsäureanilids in Alkalien ist nur durch die Annahme zu erklären, dass dabei eine Aufspaltung des Anhydridringes zu der zweibasischen Anilinomethylenglutaconsäure stattfindet. Beim Stehen der alkalischen Lösung tritt rasch tiefgreifende Zersetzung ein. Säuert man aber sofort an, dann fällt nicht diese Säure, sondern ihr Anhydrid, das heisst die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Vermutlich weist diese Erscheinung darauf hin, dass hier eine maleïnoide Form der Anilinomethylenglutaconsäure vorliegt, während die von H. v. Pechmann [1]) erwähnte Verbindung die fumaroide Form ist. Leider waren alle Bemühungen, Salze der Säure zu isoliren, vergeblich. Aus der Lösung in Natronlauge fallen auf Zusatz von mehr Alkali gelbe Krystalle aus, die aber nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Ungleich glücklicher war der Versuch mit Hilfe einer Titration zum Ziele zu kommen. Es wurden 0,3103 Gramm gepulvertes Isocumalinsäureanilid kalt rasch in 31,32 cc Normal-Natronlauge gelöst und mit Normal-

[1]) Ann. 273, 164.

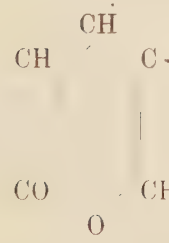
Salzsäure zurücktitrirt, bis eine bleibende Trübung sichtbar. Hiezu waren an Normal-Salzsäure 28,5 cc notwendig, was einem Verbrauch von 2,82 cc für 0,3103 Gramm entspricht.

Berechnet für $COONa - CH = CH - \underset{\displaystyle NaOOC}{\underset{|}{C}} = CH\,NH\,C_6H_5$.

2,88 cc Normal-Salzsäure.

Zu bemerken bleibt, dass ein rasches Arbeiten und Lösen in der Kälte unbedingt befolgt werden muss. Die titrirte Lösung ist nicht haltbar, sie war nach einer Sechstel-Stunde zersetzt.

Cumalinsäure-p-Toluidid.



Noch prächtiger als die Anilide der Cumalinsäure und Isocumalinsäure, sind die ihres Analogons des p-Toluidins. Sie können nach denselben Methoden hergestellt werden und entstehen daher neben einander, wenn man Cumalinsäurechlorid mit p-Toluidin unter Beachtung der früheren Erfahrungen zusammenbringt. Der entstehende Niederschlag ist z. T. in Natronlauge löslich und als Isocumalinsäuretoluidid, zum Teil unlöslich und als Cumalinsäuretoluidid anzusehen.

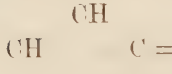
Das Cumalinsäuretoluidid wird am besten aus Toluol umkrystallisirt, es schmilzt bei 150—151 °.

0,1577 gaben 0,3935 CO_2 — 0,0730 H_2O.

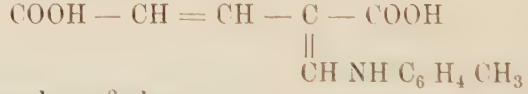
Berechnet für C_{13} H_{11} NO_3:	Gefunden:
C 68,1	68,0
H 4,8	5,1.

Die Eigenschaften des vorliegenden Körpers weichen insofern von dem entsprechenden Anilid ab, als eine Kaliumdichromatreaktion fehlt.

Isocumalinsäure-p-Toluidid.



Ausser Cumalinsäurechlorid, kann zur Darstellung des Isocumalinsäuretoluidids die. derAnilinomethylenglutaconsäure entsprechende p-Toluidinverbindung, die p-Toluidinomethylenglutaconsäure



Verwendung finden.

5 Gramm Cumalinsäure werden in 50 Gramm heissem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge alkoholischem p-Toluidin versetzt. Ein Ueberschuss ist zu vermeiden, da er die Ausbeute beeinträchtigt. Man stellt einige Stunden unter guter Kühlung bei Seite und saugt den amorphen, orangefarbenen Niederschlag ab.

Das trockene Rohprodukt wird in kleinen Mengen, etwa 4 Gramm, mit 16—18 Gramm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt.

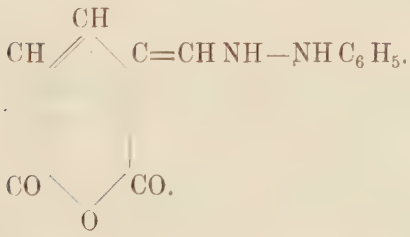
Nach Beendigung der Reaction, versetzt man mit absolutem Alkohol und kühlt, Die ausgeschiedenen schwefelgelben Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisirt. Die erste Krystallisation ist rein zu nennen, sie zeigt seidenglänzende gelbe Nadeln, die bei 225—226° schmelzen.

0,1670 gaben 0,4160 CO_2 — 0,0890 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C 68,1	68,00
H 4,8	4,8

Das Verhalten des Isocumalinsäuretoluidids kommt in allen Teilen dem des Isoanilids gleich, nur fehlt natürlich auch ihm die Kaliumdichromatreaktion.

Isocumalinsäurephenylhydrazid.



Die Verbindung wurde aus Isocumalinsäure, sowie deren Anilid und Toluidid hergestellt. Man schlemmt Isocumalinsäureanilid oder — Toluidid in absolutem Alkohol auf und giebt einen Ueberschuss von Phenylhydrazin zu, etwa die doppelte Menge der Berechnung; beinahe sofort ist in der Kälte eine Einwirkung zu beobachten, unter Austritt von Anilin, bezüglich Toluidin verschwindet das Ausgangsmaterial und eine reichliche sehr kleine krystallisirte Abscheidung findet nach kurzem Stehen statt. Dieselbe wird abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen.

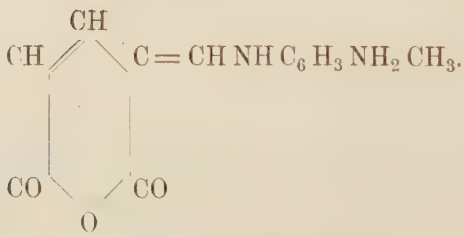
Das Rohpräparat kann aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden, die erhaltenen rötlichgelben Krystalle schmelzen bei 183—185° unter lebhafter Zersetzung.

I. 0,1450 gaben 0,3320 CO_2 — 0,0640 H_2O.
II. 0,1210 „. 13,4 cc Stickgas bei 18° C u. 734 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_3$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	62,6	62,45	
H	4,4	4,9	
N	12,1		12,3.

Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat giebt das Isocumalinsäurephenylhydrazid eine violettrote Färbung (Bülow'sche Reaktion). Fehling'sche Lösung wird in der Kälte langsam reducirt.

Isocumalinsäure-o-Toluylendiamin.



2 Gramm Isocumalinsäureamid werden mit wenig Alkohol angerieben, mit einer Lösung von 1,6 Gramm o-Toluylendiamin in etwa 60 Gramm absolutem Alkohol zusammengebracht und auf dem Wasserbad unter Rückfluss solange erwärmt, bis Alles gelöst. Dann wird filtrirt, mit Wasser bis zur Trübung verdünnt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die erhaltenen wohl-

ausgebildeten Nadeln sind nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Sie erweichen bei 178° und schmelzen bei 180—182° unter Gasentwicklung.

I. 0,1194 gaben 0,2800 CO_2 — 0,0630 H_2O.
II. 0,1150 „ 0,2700 CO_2 — 0,0590 H_2O.
III. 0,0970 „ 10,4 cc Stickgas bei 19° C u. 733 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	63,94	63,95	64,0	
H	5,0	5,8	5,7	
N	11,5			11,8.

Die Verbindung ist löslich in Natronlauge und ist aus letzterer beim Ansäuren mit Essigsäure wieder zu gewinnen. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Isocumalinsäure.

o-Toluylendiaminomethylenglutaconsäuremonomethylester.

$$COOH-CH=CH-\underset{\underset{CH\,NH\,C_6H_3CH_3\,NH_2}{\|}}{C}-COO\,CH_3$$

1 Gramm fraktionirter und aus Ligroin krystallisirter Cumalinsäuremethylester wird kalt in Methylalkohol gelöst und sofort mit 0,85 Gramm ätherischem Toluylendiamin versetzt. Die Mischung bleibt zunächst klar, nach einigem Stehen in offenen Schalen aber fällt ein schwefelgelber Körper aus.

Derselbe kann nur schwer gereinigt werden, deshalb ist darauf zu achten, dass reines Ausgangsmaterial verwendet wird.

Um ein Präparat für die Analyse zu erhalten, löst man wiederholt kalt in einer Mischung von Methylalkohol — Aether und giesst in offene Schalen. Die nach der Verflüchtigung des Aethers ausgeschiedenen Nadeln werden gesammelt. Sie sind nach zweimaligem Lösen rein und schmelzen bei 109—110°.

I. 0,1055 gaben 0,2370 CO_2 — 0,0560 H_2O.
II. 0,1155 „ 0,2575 CO_2 — 0,065 H_2O.
III. 0,1475 „ 14,8 cc Stickgas bei 23° C u. 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_4$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	60,9	61,2	60,8	
H	5,9	5,9	6,1	
N	10,1			10,2.

Die Verbindung kann nicht erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Kalte Sodalauge wirkt lösend, beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt der Ester unverändert aus, wie Sodalösung verhält sich verdünnte Natronlauge.

Durch Mineralsäuren wird der Körper verändert.

Verhalten des

Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylenesters

gegen Essigsäureanhydrid.

Das aus Cumalinsäureester und Anilin nach der von H. v. Pechmann [1]) gegebenen Vorschrift, leicht und in guter Ausbeute zu erhaltende Ausgangsmaterial, der Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylester,

[1]) Annalen 273, 164.

$$COOH - CH = CH - C - COO\,CH_3$$
$$\|$$
$$CH\,NH\,C_6H_5$$

Sp. 140°, wird 4 grammweise mit 20 Gramm Essigsäureanhydrid bis zum einmaligen Aufkochen auf freier Flamme erhitzt, nach dem Abkühlen mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt, von Zeit zu Zeit geschüttelt und sich im Uebrigen selbst überlassen. Nach einiger Zeit fällt ein dunkelgelber krystallinischer Körper aus und zwar 80—85 % des angewandten Esters. Löst man die Substanz in heissem Benzol und versetzt bis zur Trübung mit Ligroin, dann sammeln sich beim Erkalten gelbe Krystalle an, die 20 % Krystallbenzol enthalten. Um Letzteres zu entfernen, erwärmt man im Trockenschrank auf 105—110° oder löst in Aceton. Sp. 154—155°.

0,2205 gaben 0,5172 CO_2 – 0,1115 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_4$:		Gefunden:
C	63,15	63,30
H	5,3	5,5.

Die Verbindung ist, wie oben ausgeführt, ein Isomeres des ursprünglichen Esters, von dem sie sich dadurch unterscheidet, dass sie beim Kochen mit Natronlauge nicht Phenylpyridoncarbonsäure liefert. Sie ist löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, kaum in Ligroin. Ihr Silbersalz mit Jodmethyl in derselben Weise behandelt, wie das des Esters vom Sp. 140°, liefert einen Dimethylester

$$COO\,CH_3 - CH = CH - C - COO\,CH_3$$
$$\|$$
$$CH\,NH\,C_6H_5,$$

der identisch jenem des Ausgangsmaterials und leicht zu erkennen ist an seiner Krystallisationsfähigkeit.